

**BATTERY**

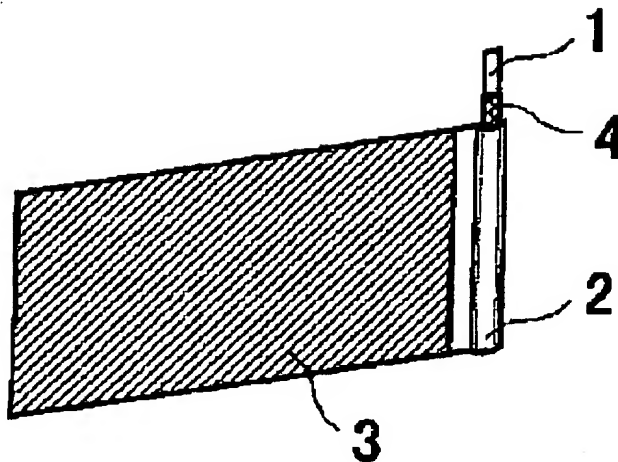
**Patent number:** JP9270252  
**Publication date:** 1997-10-14  
**Inventor:** HASHISAKA KAZUHIKO; TANIGUCHI MASAhide;  
SAKUMA ISAMU  
**Applicant:** TORAY IND INC  
**Classification:**  
- **International:** H01M4/02; H01M2/30; H01M6/16; H01M10/40  
- **European:**  
**Application number:** JP19960078836 19960401  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP9270252**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery with almost no drop in battery capacity and low generation ratio of internal short-circuiting in production and use of the battery by covering a lead connected to a positive current collector and/or a negative current collector with a folded current collector.

**SOLUTION:** As the electrolyte of a battery, the ordinary electrolyte can be used without specifically limiting. A lead 1 connected to a positive current collector and/or a negative current collector is necessary to be covered with a folded current collector 2. The connecting method of the lead 1 to the positive current collector and/or the negative current collector is not specifically limited, and the usual method can be applicable. The distance from the positive current collector and/or the end part of a negative material coating part 3 is preferable to be less than 30mm. If the distance exceeds 30mm, the filling amount of an electrode is reduced, resulting in decrease in battery capacity. The number of folding of the current collector for covering the lead 1 is not specifically limited, but folding less than 10 times is preferable.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-270252

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 B
	2/30			2/30 B
	6/16			6/16 D
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-78836

(22) 出願日 平成8年(1996)4月1日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 橋阪 和彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 谷口 雅英

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佐久間 勇

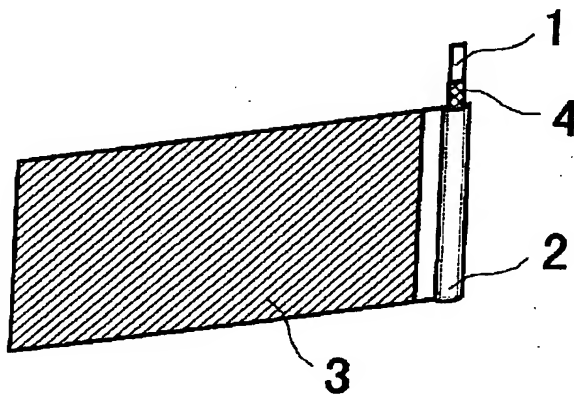
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】電池容量の低下をほとんど起こすことなく、電池作製時および使用時の内部短絡の発生率が低い電池を作製することができる。

【解決手段】正極と負極をセパレータを介してスパイラル状に巻回した電極体を有してなる電池において、正極集電体および/または負極集電体に接続されたリードが折り返された該集電体によって覆われていることを特徴とする電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と負極をセパレータを介してスパイラル状に巻回した電極体を有してなる電池において、正極集電体および/ または負極集電体に接続されたリードが折り返された該集電体によって覆われていることを特徴とする電池。

【請求項 2】該負極において、炭素繊維を用いていることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】該炭素繊維が、ポリアクリロニトリル系炭素繊維であることを特徴とする、請求項 2 記載の電池。

【請求項 4】該炭素繊維が、ミルド状炭素繊維であることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極、負極、セパレータをスパイラル状に巻回した電極体を有してなる電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型かつ軽量で高容量の二次電池に対する需要が高まりつつある。現在使用されている二次電池の多くはアルカリ電解液を使用したニッケル- カドミウム電池である。

【0003】さらに最近では、リチウム金属やリチウム合金もしくはコークスや有機物焼成体などの炭素質材料のような、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる物質を負極材料として用いた非水電解液二次電池の開発も活発に行われている。

【0004】このような非水電解液二次電池においては、一般的に、例えば図 1 に示すように、正極、負極、セパレータをスパイラル状に巻回した電極体を使用されている。

【0005】このようなスパイラル状電極体によれば、帯状の正極及び帯状の負極は、比較的大きな面積を有するため、二次電池に大電流を流しても単位面積当たりの電流は小さく、この二次電池を重負荷状態で使用することが可能となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、正極、負極、セパレータをスパイラル状に巻回した電極体を有してなる電池は、電極体作製時に代表される電池作製時および電池使用時の内部短絡の発生率が高い。このため、電池作製時の歩留まりが低いという問題があり、また電池使用時に内部短絡が発生すると、特に非水電解液二次電池は従来電池に比べてエネルギー密度が高いため、発熱、破裂、発火などを引き起こす危険性がある。内部短絡の発生原因の 1 つとしてスパイラル状電極体の正極と負極の間に配されたセパレータが正極リードおよび/ または負極リードの接続部分において損傷を受けることが挙げられる。この防止のために、例えば、正極リ

ードおよび/ または負極リードの上に絶縁性テープが貼付されていたり、特開平 5-335008 に記載されているように、正極リードを正極の内側表面に取り付けることにより、正極リードと負極の内部短絡の発生を防止するといった提案がなされている。しかしながら前者においては、この貼付作業が非常に煩雑であり、また、貼付されたテープの厚みの分だけ電極の充填量が減る等の問題があり、後者においては、正極リードによってセパレータが損傷を受けても内部短絡が発生しないようにするためには、正極リードが接続される正極の無塗布部を長くする必要があり、結果として電極の充填量が減るという問題があった。

【0007】本発明は上記課題を解決しようとするものであり、電池容量の低下をほとんど起こすことなく、電池作製時および使用時の内部短絡の発生率が低い電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は下記の構成を有する。

【0009】「正極と負極をセパレータを介してスパイラル状に巻回した電極体を有してなる電池において、正極集電体および/ または負極集電体に接続されたリードが折り返された該集電体によって覆われていることを特徴とする電池。」

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明における正極、負極は、集電体の片面もしくは両面に正極材料もしくは負極材料を設けることにより作製される。

【0011】本発明における集電体は、金属を箔状、網状、ラス状等の形態にして使用することが可能であるが、これらは特に限定されるものではない。

【0012】本発明において製造される電池は、スパイラル状に巻回した電極体を使用する電池であれば特に制限はないが、高エネルギー密度が要求される携帯機器搭載用の電池としては、負極材料としてアルカリ金属を使用した電池や、炭素質材料へのカチオンあるいはアニオンのドーピングを利用した二次電池が効果的である。これらの電池の場合、すなわち、アルカリ金属塩を含む非水電解液二次電池の場合には、電極材料として、正極材料にアニオンがドーブされる材料を、負極材料にアルカリ金属やカチオンがドーブされる材料を使用することになる。

【0013】本発明の電極体の一例の概略図を、図 2 に示す。図 2 中、5 は正極リード、6 は負極リード、7 はスパイラル状電極体を示す。

【0014】本発明における正極材料としては、特に限定されるものではなく、公知の材料などが用いられるが、例えば炭素質材料として、炭素繊維、人造あるいは天然の黒鉛粉末など、またフッ化カーボン金属あるいは金属酸化物などの無機化合物や有機高分子化合物などを

使用することができる。金属あるいは金属酸化物などの無機化合物を用いた場合には、カチオンのドーブと脱ドーブにより充放電反応が生じる。また有機高分子化合物を用いた場合には、アニオンのドーブと脱ドーブにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式をとるものであり、これらは必要とされる電池の特性に応じて適宜選択されるものである。

【0015】具体例としては、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や、遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニル等、通常の二次電池において使用される正極を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を使用した二次電池の場合には、コバルト、ニッケル、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタン等の遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく使用される。

【0016】特に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{M}_x\text{O}_2$  (Me:Ti,V,Mn,Feのいずれかを示す)、 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}_2$  (ただし、Aは少なくとも1種類のアルカリもしくはアルカリ土類金属元素、Bは少なくとも1種類の遷移金属元素)は、電圧が高く、エネルギー密度も大きいために、最も好ましく使用される。特に、 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}_2$  においては、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$  (ただし、A,Bが2種類以上の元素からなる場合は、xはLiを除くアルカリもしくはアルカリ土類金属の、yはNiを除く全遷移金属元素の総モル数、 $y=0$ の場合、Aは少なくとも1種類以上のアルカリ土類金属元素を含む。)とすることにより、優れた特性の正極材料を得ることができる。特に好ましいAとしてはMg、Sr、BとしてはCo、Feが挙げられる。本発明における負極材料としても特に限定されるものではないが、炭素質材料として、炭素繊維、人造あるいは天然の黒鉛粉末など、またフッ化カーボン、金属あるいは金属酸化物などの無機化合物や有機高分子化合物などを使用することができる。ここで使用される炭素繊維としては、特に限定されるものではないが、一般に有機物を焼成したものが使用される。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維等が挙げられるが、その他に、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコール等を焼成して得られる炭素繊維も好ましく使用される。これらの炭素繊維の中で、炭素繊維が使用される電極及び電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素繊維が適宜選択されて使用される。上記炭素繊維

の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を使用した二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が好ましい。その中でも、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素繊維が好ましく使用される。

【0017】炭素繊維の直径、長さは特に限定されないが、コーターによる塗布の容易さ、および張力強化時の短絡発生防止等の観点から、ミルド状炭素繊維を使用することが好ましい。ミルド状炭素繊維とは、直径が好ましくは $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、平均長さが好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、 $1\text{mm}$ 未満、さらに好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \mu\text{m}$ 未満のものである。ミルド状炭素繊維を使用する場合は、サイクル特性を改善するために事前に高温熱処理を施すことがさらに好ましい。

【0018】ところで、電極材料である正極材料、負極材料を集電体に接着して正極シート、負極シートを作製する際は、どのような方法をとっても構わないが、本発明の性質上、結着材や導電材等とともに溶媒に溶解、分散させた液を塗布後、乾燥させたり、活物質を導電性結着材や、導電材と結着材の混合物を使用して集電体に貼り付ける方法が好ましい。

【0019】本発明で使用可能な結着材としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであっても良く、特に限定されない。また、溶液やエマルジョンなどの状態で使用することも可能である。添加量としては、通常電極材料中に $0.01 \sim 40\text{wt}\%$ で使用される。具体的な結着材としては、各種エポキシ樹脂、セルロース樹脂、有機フッ素系ポリマおよびコポリマ、アクリル樹脂、有機クロル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート等が挙げられる。特に安定性の点から有機フッ素系ポリマおよびコポリマが好ましく、中でも、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、六フッ化プロピレンポリマおよびコポリマが好ましい例として挙げられる。

【0020】本発明で使用可能な導電材としては、炭素材料、金属粉末等が挙げられるが、特に好ましい導電材としては、各種カーボンブラックが挙げられる。導電材添加による導電性向上のためには正極、負極活物質の材料、形状、粒径、及び結着剤の種類、配合量等によって、最適な粒径や添加量が実験的に決められるべきであるが、通常は一次粒子径で $0.001 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.005 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の微粒子が使用され、また、添加量としては $0.5 \sim 30\text{wt}\%$ 、さらに好ましくは $0.7 \sim 20\text{wt}\%$ が使用される。一次粒子径が $0.001 \mu\text{m}$ を下回るものは安定した製造が困難となる場合があり、また、 $100 \mu\text{m}$ を越えるものは添加効果が小さくなる傾向がある。一方、 $0.5\text{wt}\%$ 未満の添加量では添加効果が小さく、 $30\text{wt}\%$ を越えると電極単位重量あたりの容量が低下する傾向がある。

【0021】本発明におけるセパレータとしては、絶縁性の多孔膜、織布、不織布等であれば良く、例えば、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール等が用いられる。セパレータの膜厚は、電池の内部抵抗を下げるために、好ましくは200  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは50  $\mu\text{m}$  以下である。

【0022】本発明における電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液などが使用可能である。例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または、非水溶媒等が挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物等が好ましく使用される。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩等が好ましく使用される。

【0023】本発明において、正極集電体および/または負極集電体に接続されたリードは、図1に示したように、折り返された該集電体によって覆われていることが必要である。図1において、1はリード、2は集電体、3は電極材料塗布部、4は絶縁性テープを示す。

【0024】本発明において、正極集電体および/または負極集電体へのリードの接続方法は特に制限されるものではなく、公知の接続方法が可能である。具体的には、抵抗溶接、超音波溶接、冷間圧接、リベットなどによる機械的な接続などが挙げられる。

【0025】本発明において、正極集電体および/または負極材料塗布部端部からの距離が30mm未満であることが好ましい。30mmを越えると、正極材料および/または負極材料塗布部端部から正極および/または負極リード接続部までの集電体の長さの影響により、電極の充填量が減少し、結果として電池容量が低下する傾向がある。25mm未満であることが更に好ましい。

【0026】本発明において、リードを覆うために集電体を折り返す方法や、折り返し幅は特に制限されるものではないが、10回未満であることが好ましい。10回より多いと、リード部の厚さが増すため電極の充填量が減少し、結果として容量が低下する傾向がある。5回未満であることが更に好ましい。

【0027】リードを覆うために集電体を折り返す回数は特に制限されるものではないが、5回以下であることが好ましい。5回より多いと、リード部の厚さが増すた

め電極の充填量が減少し、結果として容量が低下する傾向がある。

【0028】なお、スパイラル状に巻回した電極体から出ているリード部分については、電池缶等との接触による短絡発生防止のために絶縁性テープが貼付されていたり、樹脂等の絶縁物が被覆されていても差し支えない。

【0029】本発明により、電池容量の低下をほとんど起こすことなく、電池作製時および使用時の内部短絡の発生率が低い電池を提供することができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】実施例1

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を80wt%、導電材としてアセチレンブラック：“デンカブラック”（電気化学工業（株）製）5wt%、結着材としてポリフッ化ビニリデン：“KFポリマー”#1000（呉羽化学工業（株）製）15wt%を混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状にした。そして、このスラリーを集電体である厚さ20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスを行うことによって、正極シートを得た。

【0032】次に負極活物質としてPAN系炭素繊維“トレカ”T-300（東レ（株）製）をミルド状にしたものを使用し、正極と同じ結着材、導電材を正極と同じ比率で混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状にした。そして、このスラリーを集電体である厚さ10  $\mu\text{m}$  の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスを行うことによって、負極シートを得た。

【0033】次に、正極シート内側の正極材料塗布部端部から10mm離れた集電体部分に、厚さ100  $\mu\text{m}$ 、幅3mmのアルミニウム板をリードとして超音波溶接した後、図1のように、リード取り付け部を芯にして集電体のアルミニウム箔を2回折り返すことにより、リードを覆った。次に、負極シートに厚さ100  $\mu\text{m}$  のニッケル板をリードとして超音波溶接した後、セパレータとして多孔質ポリプロピレンフィルム“セルガード”#2500（ヘキストセラニーズ社製）を介して、正極シートを内側となるように重ね合わせ、巻回することによりスパイラル状の電極体を得た。同様に、計100個の電極体を作製した。この電極体の内部抵抗をテスターで測定することにより、内部短絡の有無を測定した。

【0034】次に電極体を内容積5ccの電池缶に装填し、電解液として1M-6フッ化リンリチウムを含有するプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1混合液を使用した電池を作製した。この電池を、充電電流400mA、定電圧値4.2V、充電時間2.5時間で定電流定電圧充電し、放電電流200mA、放電終止電圧2.5Vで容

量試験を行った。結果を表1に示した。

【0035】比較例1

実施例1において、正極リードをポリエステル製粘着テープ558A（ニチバン（株）製）により覆った以外は実施例1と同様にして電池を作製した。結果を表1に示した。

【0036】比較例2

実施例1において、正極リードを覆わなかった以外は実施例1と同様にして電池を作製した。結果を表1に示した。

【0037】比較例3

実施例1において、正極リードを、正極シート内側の正極材料塗布部端部から30mm離れた集電体部分に溶接し、かつ、正極リードを覆わなかったこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。結果を表1に示した。

【0038】表1の結果より、実施例1、比較例1および比較例3では内部短絡の発生が2個、3個および2個であったのに対し、比較例2では21個発生している。このことから、正極リードを何らかの方法で覆うことや、正極材料塗布部端部から正極リード溶接部までの集電体を長くし、正極リードおよび正極リード溶接部に生じる凹凸の影響をなくすことが内部短絡の防止に効果的であることがわかる。また、実施例1および比較例2に比べ、比較例1および比較例3の容量が低い。これは、前者においては、正極リードを覆った粘着テープの厚さの影響、また後者においては、正極材料塗布部端部から正極リード溶接部までの集電体の長さの影響により、電極の充填量が減少し、結果として容量が低下したためであ

る。

【0039】この結果より、本発明によれば、電池容量の低下をほとんど起こすことなく、電池作製時および使用時の内部短絡の発生率が低い。

【0040】

【表1】

	電池作製数	内部短絡発生数	放電容量(mAh)
実施例1	100	2	403
比較例1	100	3	371
比較例2	100	21	401
比較例3	100	2	380

【0041】

【発明の効果】本発明により、電池容量の低下をほとんど起こすことなく、電池作製時および使用時の内部短絡の発生率が低い電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

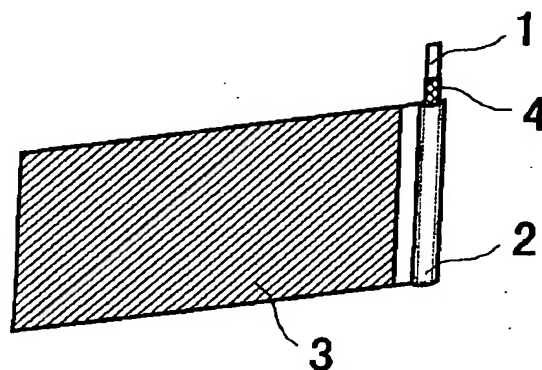
【図1】リードが折り返された集電体によって覆われた、電極の一例である。

【図2】スパイラル状電極体の一例である。

【符号の説明】

- 1 リード
- 2 集電体
- 3 電極材料塗布部
- 4 絶縁性テープ
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 スパイラル状電極体

【図1】



【図2】

